

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10098024 A**

(43) Date of publication of application: **14.04.98**

(51) Int. Cl

**H01L 21/3065  
C09K 13/06**

(21) Application number: **08251433**

(22) Date of filing: **24.09.96**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(72) Inventor: **SUZUKI YASUTSUGU**

**(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a firm polymerized film on an etching surface and to realize high selectivity with respect to a resist and a base and the high plasma resistance of the resist and the base by a method, wherein a compound containing a specified acyl group is contained in etching gas in an etching process.

**SOLUTION:** In an etching process, a material having a compound containing an acyl group (RCD), which is shown by a formula RCOX (in the formula, R is an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group or these derivatives and X is a substituting group.), is used as a etching gas to be used in this etching process, whereby a firm polymerized film is formed on an etching surface and etching sidewalls, the selectivity to a resist and a base

is enhanced, the ratio of deposition gas, which is added to main etching gas, to the main etching gas is decreased and the reduction in the implanted amount of carbon into the substrate and the reduction in the contact resistance between the resist and the base are realized.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-98024

(43) 公開日 平成10年(1998)4月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 01 L 21/3065  
C 09 K 13/06

識別記号  
101

F I  
H 01 L 21/302  
C 09 K 13/06

F  
101

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-251433

(22) 出願日 平成8年(1996)9月24日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28  
号

(72) 発明者 鈴木 康 誠

東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川  
崎製鉄株式会社東京本社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】エッティング工程においてエッティングガスにアシル基含有化合物を含有しエッティング表面に強固な重合膜を形成することにより、レジストおよび下地の高選択性、高耐プラズマ性が実現できる半導体装置の製造方法の提供。

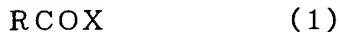
【解決手段】エッティングガスに下記式(1)で表されるアシル基含有化合物を含むことを特徴とする半導体装置の装置方法。

RCOX (1)

(式中、Rは脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体を、Xは任意の置換基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エッティングガスに下記式(1)で表されるアシル基含有化合物を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。



(式中、Rは脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体を、Xは置換基を表す。)

【請求項2】前記式(1)において、前記置換基Xがハロゲン原子もしくは下記式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。



(式中、R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体を表す。)

【請求項3】前記式(1)において、Rが炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】前記式(2)において、R'が炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、もしくはこれらの誘導体であることを特徴とする請求項2または3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のアシル基含有化合物を、分子内に水素を含有するガスとともに用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載のアシル基含有化合物を、窒素原子を含有しエッティング反応系でアミドを形成しうるガスとともに用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】エッティングガス中の前記アシル基含有化合物の添加率は0.2～20%である請求項1～6のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、詳しくは、エッティング工程においてレジストおよび下地の高選択性、高プラズマ耐性を実現できる半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の高集積化に伴って、微細パターンを高精度かつ高選択性でエッティング加工することが求められている。高精度については、エッティングの前工程である写真製版技術を用いたフォトリソグラフィー工程でのマスク形成の精度が重要である。フォトリソグラフィー工程では微細化とともに焦点深度が浅くなるため、レジストの薄膜化が必須となる。しかし、エッティング時にレジストもある程度エッティングされ膜減りするため、レジスト膜厚を一義的に設定できない。これはエッティングではレジストのエッティング成分を被エッティング物の側壁に付着させつつエッティングすることで、形状を維持するためである。初期のレジスト膜厚がエッティングで

の消費量に近い場合はレジストが後退し、被エッティング膜の肩落ち、すなわちパターン崩れが生じる。微細化が進むほどエッティングでは側壁保護が重要となることから、レジスト膜厚に関してはフォトリソグラフィー工程での精度とエッティングでの形状維持がトレードオフの関係にあった。すなわち、高精度加工はエッティングでどれだけレジスト選択比を向上できるかにかかっているとも言える。

【0003】また、エッティングでは下地に対する選択比を確保することが、半導体装置の性能、信頼性を高める上で欠かせない。例えば、ゲートエッティングではゲート酸化膜に対する選択性を、コンタクトホールエッティングでは基板のSiや、シリサイド層、セルフアラインコンタクトのSiN(例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiN<sub>x</sub>等)ストップ層等に対する選択性を、ビアホールエッティングでは下層メタルのTiN、Ti<sub>2</sub>N等の反射防止膜に対する選択性を高く確保しなければならない。その他、エッティングでは垂直加工が最良と言うわけではなく、層間絶縁膜のカバレッジ向上のためには配線は順テーパ加工が望ましく、ホール内のメタル配線のカバレッジ向上のためにもコンタクトホールやビアホールの順テーパ加工が望ましい。

【0004】以上述べたような、高レジスト選択性、高下地選択性、および加工形状のテーパー制御を実現するため、従来よりメインエッティングガスあるいは添加ガスの検討が行われてきた。エッティングに対する上記の要求を満たすためには、CF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等のC-F系ガスを用いた酸化膜エッティングを例にとるとプラズマ中のC/F比を上げることが望ましい。すなわち、メインのエッチャントであるFは下地膜までエッティングするため、被エッティング膜のエッチオフ後は下地表面にフルオロカーボン保護膜を形成しやすいように、重合膜の前駆体であるCF<sub>2</sub>、CFラジカルをプラズマ中で多数生成しようとするものである。このため酸化膜エッティングでは、メインエッティングガスとしては、CF<sub>4</sub>よりC/F比の高いC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>やC<sub>3</sub>F<sub>8</sub>のようなC数の大きい直鎖状炭化水素や、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等のような不飽和炭化水素が用いられてきた。また、添加ガスとしてはその目的がプラズマ中の過剰なFを捕獲することで、プラズマ中のC/F比を上げようとするところから、H<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F等の水素含有ガスや、CO等が用いられてきた。

【0005】しかしながら、上述したCF<sub>2</sub>、CFラジカルを生成、付着、重合させる従来の半導体装置の製造方法におけるエッティング方法では、以下のような問題点がある。第1に、Cx Fyのガスを分解し、CF<sub>2</sub>、CFラジカルのみを効率よく得ることは困難である。なぜなら、エッティングにおいてはRIE、MERIE、ECR、ヘリコン波等種々の放電形式があり、それぞれプラズマ中の電子エネルギーが異なっている。しかし、分子

の解離エネルギーは固有であり、装置に合わせてガス種を選択せざるを得ない。また、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルを発生させ、重合させることのみを念頭に置いたガス系は、選択性のみを満たすのであればよいが、実際にはエッチレート低下、エッチング後のレジスト難剥離性、ホール加工での下地へのカーボン注入によるコンタクト抵抗上昇などの問題が発生している。例えば高C/F比のガスを用いるとエッチング表面には重合膜が生成するため、エッチレートは低下する。これを補おうと放電のパワーを増加すると、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルのさらなる解離が進み、フッ素原子が増加する。結果としてエッチレートは増加するものの下地選択性となる。従来の $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルを発生させ、重合させることのみを念頭に置いたガス系では、レジストあるいは下地選択性と他の特性を高次元で両立させることは困難である。

【0006】第2に、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルの重合では、重合速度の遅さと重合膜の低プラズマ耐性のため十分な選択性を確保するのが困難である。従来の $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルの重合の場合、個々の $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルが表面で順次結合していくことで高分子を形成するため、表面が重合膜で覆われるまでに多くの時間を要し、その間にも覆われていない部分の下地のエッチングは進行する。このことは厚さ方向の重合速度も遅いことを意味し、一度下地表面を覆っても、イオン衝撃に耐え得る厚さが得られず重合膜はすぐに破れてしまう。膜質についても、基本的に分子内に極性を持たないため、高分子同士の弱い分子間力しか結合力ではなく、重合膜の厚さを増すことしかプラズマ耐性を高めることができない。すなわち、重合速度の遅さと重合膜の低プラズマ耐性のため十分な選択性を確保するのが困難であった。

【0007】また、表面に付着した $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルの重合にはイオン衝撃によるエネルギーのアシストが必要である。しかし、必要なエネルギーはエッチレートを向上させるバイアス電圧レベルより低いため、エッチレートを向上させようとバイアスを上昇させると、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルやこれらの重合膜は過度のイオン衝撃で表面から脱離してしまう問題がある。さらに、C/F比を高めるために炭素数の大きいものとのガスを、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルを得ようと炭素数の小さい分子にまで分解するため、この過程で生成した低分子数の炭素含有イオンが、下地表面に直接注入されたり、表面に付着し重合する以前の $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルが、上からのイオン衝撃により下地内に間接注入されたりする。特にコンタクトホールエッチングでは、カーボン注入層が高抵抗となるため、後工程でケミカルドライエッチング(CDE)で除去する方法も従来はとられてきたが、今後の半導体装置の接合深さはCDEの制御範囲以下にまで薄くなることから、エッチングの段階でカーボンを極力注入しないことが望まれている。また、ビアホールでも下層メタル(特に反射防止膜のTiN)へのカーボン注入

量の増加とともに電気抵抗が増加しており、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルを生成・付着・重合させる従来の方式の問題点がここにある。

【0008】第3に、従来のガス系では装置状態の安定性の面でも問題がある。前述したように $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ ラジカルを重合させた $\text{Cx}\text{Fy}$ 膜は、基本的に分子内に極性を持たないため、高分子同士の分子間力しか結合力はなく、連続処理でプロセスチャンバー内に付着したフルオロカーボン膜が蓄積してくると、膜自身の応力や放電

10 サイクルで発生する熱サイクルにより剥離を開始し、パーティクルをまき散らす。パーティクルは、半導体装置においてパターンの欠陥を引き起こし、容易に歩留りを低下させてしまう。さらにエッチング装置のウエハ支持機構は高い面内均一性が得られることから静電チャック方式が主流であるが、ウエハステージとウエハ間にチャンバー壁から剥離した異物が入ると、ウエハ支持のための電圧を印加したタイミングでウエハ裏面で異常放電を起こし、ステージ表面を損傷することがある。上記の問題を防止するために従来のガス系を用いる場合、頻繁に20 チャンバーのクリーニングを行わなければならず、装置の処理能力が低下する問題がある。

【0009】第4に、エッチングに使用するガス、具体的にはCOを用いる場合の問題である。半導体装置の高集積化を実現するために、セルフアラインコンタクト技術がある。これはゲート上にSiNのようなストップ層をもうけることにより、コンタクトフォト時の開口部をゲート上まで許容するものである。このセルフアラインコンタクト技術において、対SiN選択性を高めるための代表的なガスとして $\text{C}_4\text{F}_8$ 、CO混合ガスがある。

30 しかし生産工場でCOを用いる場合、貯蔵施設から集中供給を行うため、安全管理・維持のためにかなりの労力と設備上のコストがかかる問題がある。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に基づく種々の問題点をかえりみてなされたものであり、その目的は、エッチング工程においてエッチングガスにアシル基含有化合物を含有させることにより、エッチング表面に強固な重合膜を形成し、レジストおよび下地の高選択性、高耐プラズマ性を実現できる半導体装置40 の製造方法を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明は、エッチングガスに下記式(1)で表されるアシル基含有化合物を含むことを特徴とする半導体装置の装置方法を提供するものである。



(式中、Rは脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体を、Xは置換基を表す。)

【0012】ここで、前記式(1)において、前記置換50 基Xがハロゲン原子もしくは下記式(2)で表されるこ

とが好ましい。

R' COO- (2)

(式中、R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体を表す。)

【0013】また、前記式(1)において、Rが炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、あるいはこれらの誘導体であることが好ましい。

【0014】また、前記式(2)において、R' が炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、もしくはこれらの誘導体であることが好ましい。

【0015】さらに、前記アシル基含有化合物を、分子内に水素を含有するガスとともに用いる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0016】前記アシル基含有化合物を、窒素原子を含有しエッティング反応系でアミドを形成しうるガスとともに用いる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0017】また、エッティングガス中の前記アシル基含有化合物の添加率は0.2~20%であることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の半導体装置の製造方法をさらに詳細に説明する。本発明の半導体装置の製造方法は、種々のエッティング工程において、用いられるエッティングガスに上記式(1)により表されるアシル基(RCO)含有化合物(以下アシル化合物と記す)を有する物質を用いることにより、高プラズマ耐性の強固な重合膜をエッティング表面に形成できることを特徴とする方法である。

【0019】アシル化合物中のカルボニル炭素はs p<sup>2</sup>軌道で3個の原子と結合している。残るp軌道は酸素とπ結合を形成している。酸素が電気陰性度が大きく電子を吸引して負電荷を帯びると同時に、カルボニル炭素は正電荷を帯びる傾向がある。そのうえカルボニル炭素とこれに結合した3個の原子は同一平面上にあるため(立体障害がないため)、求核置換反応を受けやすくなっている。誘導体のうち特に酸塩化物はカルボニル炭素に非常に弱い塩基(C1-)が結合しており、脱離反応が容易に起こる。

【0020】下地選択性が問題となるオーバーエッティング時には、被エッティング物がなくなったことにより、エッチャントが過剰気味になりレジストのエッティングが進み、下地表面にはフルオロカーボン系のレジストのエッティング成分や、気相からの重合物が薄く堆積する。堆積表面は放電からの紫外線やイオン衝撃により、結合が開裂しラジカル化したり、原子の脱離により非共有電子対が生じる。このような表面に拡散したアシル化合物は、正電荷を帯びたカルボニル炭素とエッティング表面の非共有電子対の間で結合を形成し、重合膜を形成する。これとは別にアシル化合物がプラズマ中でラジカル化した場合は、ウエハ表面のラジカルと結合し、やはり重合膜が

形成され、重合膜中にはアシル基が導入される。このようにして、オーバーエッティングの進行とともにアシル化合物の反応も続く。

【0021】カルボニル炭素にH<sup>+</sup>が付加すると、カルボニル基の反応性が高まる。そのため、上述のアシル化合物の反応には、水素もしくは水素含有ガスの添加が有效である。

【0022】本発明の製造方法におけるアシル化合物の重合が、従来のCF<sub>2</sub>、CFラジカルの重合と異なる点

10 は、堆積速度の速さとプラズマ耐性である。本発明はアシル化合物内にあらかじめ炭化水素を含んでいるため、1回の反応で従来の数倍の炭素鎖をエッティング表面に堆積できる。また、分子内にカルボニル基(C=O)を有するため極性により分子間結合を強固にし、薄い重合膜で高いプラズマ耐性を得ることができる。結果として下地保護に要する高い強度と厚さを確保することができ、下地に対する選択性を高めることができる。

【0023】本発明の製造方法では重合膜質が強固であるため、従来より薄い重合膜厚で高いプラズマ耐性が得

20 られるため、装置内壁への重合膜の堆積も抑制することができ、堆積した膜も結合力が強固であるため、剥離し難くすることができる。結果として半導体装置の欠陥原因のひとつであるパーティクルの発生を抑え、装置のクリーニングサイクルを延ばし、処理能力を高め、歩留りの低下を防止することができる。

【0024】さらにアシル化合物にNH<sub>3</sub>を添加するとアミドを形成する。アミドは強い分子間水素結合を形成するため、さらに薄い重合膜で高いプラズマ耐性、すなわち高い下地選択性を実現できる。そのため、NH<sub>3</sub>等

30 の窒素原子を含有しエッティング反応系でアミドを形成しうるガスをアシル化合物と共に用いるのが好ましい。

【0025】以上はプラズマ耐性、下地選択性、装置の発塵性に対する作用を述べたが、本発明の製造方法の効果はこれに限ったことではない。レジスト表面やエッティング側壁の表面もプラズマに晒されることにより、結合が開裂しラジカル化したり、原子の脱離により非共有電子対が生じている。このような部分でアシル化合物が反応することにより、強固な重合膜を形成できる。エッティングのメインガスと一緒にアシル化合物を含有する添加

40 ガスを気相から拡散することにより、アシル化合物は側壁部分でも均一に反応できる。この効果は大きく、容易にエッティング側壁に強固な重合膜が形成できるため、従来のようなイオン衝撃でレジストの肩をスパッタ的に削り側面に付着させる必要がなくなり、(すなわち、低イオンエネルギーで従来の特性を実現でき)、結果としてレジストの後退がなくなるだけでなく、イオンエネルギーの軽減により半導体装置へのダメージを抑えることができる。例えばコンタクトホールやビアホールでは、イオンエネルギーの低減でカーボンの注入が抑制できるため接続部の電気抵抗を低減でき、ゲートエッティングでは

過度の電荷の流入を抑えられるため、チャージアップによるパターン異常やゲート絶縁膜破壊を防ぐことができる。強固な重合膜は当然レジスト表面にも形成され、強固な重合膜の形成によるイオンエネルギー（衝撃）の軽減が可能であるという相乗効果により、レジスト膜厚の薄膜化が可能となり、フォトリソグラフィー工程での微細化と精度を飛躍的に向上することができる。

【0026】設備面についても大多数のアシル化合物は常温で液体であり、液体ボンベから加温してプロセスチャンバー内に導入するため、供給装置を装置直近に限定して設置できることから、安全かつ設備費、安全管理・維持費を低く抑えることができる。

【0027】本発明の方法においては、エッティングガスに上記式(1)で表されるアシル化合物が含まれる。上記式(1)で、Rは脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの誘導体を表すが、好ましくは、炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの誘導体が用いられる。炭素数が10超であると高沸点となり、エッティング工程へのガスとしての供給が難しく、また、高温ではガスになる際熱分解が起こりやすく好ましくない。

【0028】上記式(1)で、Xはフッ素、塩素、臭素、あるいはヨウ素であるハロゲン原子または上記式(2)で表される置換基であるのが好ましい。Xがこれらの置換基であると、アシル化合物からの脱離・置換反応が容易であるので好ましい。上記式(2)においてR'は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの誘導体を表すが、好ましくは、炭素数10以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの誘導体が用いられる。炭素数が10超であると高沸点となり、エッティング工程へのガスとしての供給が難しく、また、高温ではガスになる際熱分解が起こりやすく好ましくないからである。大多数のアシル化合物は常温で液体であるが、さらには常温で液体であり、常温~100°Cで気化するものであるのが好ましい。

【0029】本発明の製造方法において用いる上述のアシル化合物の具体例としては、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化n-ブチリル、塩化n-バレリル、塩化ベンゾイル、塩化p-ニトロベンゾイル等の酸塩化物、臭化アセチル、臭化ベンゾイル等の酸臭化物、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル等の酸ヨウ化物、フッ化アセチル等の酸フッ化物、無水酢酸、無水安息香酸等の酸無水物が挙げられる。これらの中でも、臭化アセチル、臭化ベンゾイルが特に好ましい。これらは1種類単独でも2種類以上の組合せても用いられる。

【0030】アシル化合物は、エッティングガスのメインガスとともに添加ガスとしてエッティング工程にて供給することができるが、メインガスとしては、一般に用いられるCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等のC-F系ガス等を用いることができる。また、メインガスにエ

ッチャントと共に希ガス等のキャリアーガスを含んでいてよい。

【0031】アシル化合物は、エッティングガスにおける添加率が0.2~20%となる流量で供給されるのが好ましい。20%超であるとポリマーの堆積が過剰となり、0.2%未満であるとアシル化合物によるエッティング表面への重合膜形成が十分ではなくなる。ここで添加率とはエッティング工程のトータルガス流量に占めるアシル化合物流量の割合 [(アシル化合物流量/トータルガス流量) × 100] である。

【0032】アシル化合物はエッティング工程の全てに渡って供給されてもよいし、工程の一部において供給されてもよい。また、フォトリソグラフィー工程の後エッティングチャンバーに入る前までの間にパターニングしたウエハに接触させてもよい。

【0033】アシル化合物による重合膜を形成する反応は、アシル基のカルボニル炭素にH<sup>+</sup>が付加することにより反応性が高まるので、アシル化合物を使用する際に分子内に水素原子を含むガスと共に用いるのが好ましい。分子内に水素原子を含むガスとしては、水素、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F等が挙げられる。分子内に水素原子を含むガスはアシル化合物に対し50~200%となる流量比で供給されるのが好ましい。

【0034】また、本発明の製造方法では、アシル化合物を用いる際、窒素原子を含有しエッティング反応系でアミドを形成しうるガスを用いるのが好ましい。アシル化合物は、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等の窒素原子を含有するガスを添加するとアミドを形成するが、アミドは強い分子間水素結合を形成するため、アシル化合物の重合膜はさらに薄い重合膜で高プラズマ耐性、すなわち、高選択性を実現できる。窒素原子を含有しエッティング反応系でアミドを形成しうるガス（以下、アミド形成ガスと記す）としては、例えば、NH<sub>3</sub>、一級アミン、二級アミン、N<sub>2</sub>等を挙げることができる。一級アミンや二級アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブロピルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等を挙げができる。上記ガスは1種類単独でも2種類以上の組合せでも用いることができる。アミド形成ガスは、アシル化合物に対し60%以下、さらには40%以下となる流量比で供給されるのが好ましい。N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等に加え、窒素原子を含有するガスとの反応性の低いAr、He等の希ガスも、アミド形成ガスに含有することができる。

【0035】本発明の製造方法において前記アシル化合物は、その大多数が液体であり液体ボンベからヒーター等で加温、気化させプロセスチャンバー内に導入することができる。アシル化合物がエッティングチャンバーにて供給される場合は、他のエッティングガスおよび上述の水素原子を含むガスやアミド形成ガスの添加ガスと混合し供給することができる。アシル化合物がフォトリソグラ

フロー工程の後エッティングチャンバーに入る前までの間に供給される場合は、上述の添加ガスと混合し供給することができる。

【0036】本発明の方法において、アシル化合物を含むエッティングガスを用いてエッティングを行った後、プラズマアッシャ等をもちいてレジストを除去し、次工程に移行することができる。

【0037】本発明の製造方法は、エッティング工程であれば特に限定されず、メタルエッティング工程、ゲートエッティング工程、コンタクトホールエッティング工程、ピアエッティング工程、セルフアラインコンタクトエッティング工程、SOGエッチバック工程等に適用することができる。

#### 【0038】

【実施例】以下に、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。本実施例では、平行平板型反応性イオンエッティング装置を用いた、コンタクトホールエッティング工程を挙げた。

【0039】エッティングガスにCH<sub>3</sub>COBrを添加していった際の、CH<sub>3</sub>COBrの添加率にたいする、

- (1) レジスト選択比とホール断面のテーパー角、
- (2) SiO<sub>2</sub>/Si選択比とコンタクト抵抗、(3) 基板表面の電荷蓄積量、(4) パーティクル発生数について測定、評価した。

【0040】エッティング条件は以下の通りである。使用周波数は380kHzで、RF電力は700~900W

表

で上下の電極ヘスプリット印加が可能であった。チャンバーはターボ分子ポンプとドライポンプにより排気した。本実施例ではエッティングガスのメインガスとして、CF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、Arを、添加ガスとしてCH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を用いた。NH<sub>3</sub>はCH<sub>3</sub>COBr流量の1/3を添加した。エッティングガスはマスフローコントローラにより下記表1に示す所望の流量をエッティングチャンバーに導入し、プラズマ化した。エッティングガス中のアシル化合物は、特に液体ボンベを加温し気化させてから導入した。エッティング時のガス条件を、下記表1に示す。ウェハは下部電極上で静電チャック機構により支持され、さらにウェハ裏面とステージ間はHeガスで満たされることにより、チラーで冷却されたステージとウェハとの熱伝導が確保された。層間絶縁膜はBPSG膜約1μmとした。

【0041】(比較例) CF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、ArにCH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を添加せずに(添加率0%)エッティングを行ない、各特性を測定した。

【0042】(実施例) エッティングのトータルガスに添加するCH<sub>3</sub>COBrを1%→5%として各特性を測定した。エッティング時のガス条件を添加率ごとに下記表1のようにした。尚、特性(2)~(4)の測定では、CH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を添加しない場合(比較例)と同一の断面のテーパー角が得られるよう、他のパラメータを調整した。

#### 【0043】

1

添加率 [%]	0	1	2	3	4	5
ガス流量 [scm]						
CF <sub>4</sub> + C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> + Ar	600	592	584	576	568	560
CH <sub>3</sub> COBr	0	6	12	18	24	30
NH <sub>3</sub>	0	2	4	6	8	10
温度 [°C]	-10	-10	-10	-10	-10	-10
圧力 [Torr]	0.35	0.35	0.45	0.45	0.55	0.55
	比較例	実	施	例		

【0044】(1) レジスト選択比とホール断面のテーパー角の測定

CF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、ArにCH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を添加していった際の、CH<sub>3</sub>COBrの添加率に対するレジスト選択比とホール断面のテーパー角を測定した。ここで添加率とは、トータルガス流量に占めるCH<sub>3</sub>COBr流量の割合を示す。測定結果を図1に示す。図1に示すように、添加量の増加(0→5%)とともにレジスト選択比は80%近く上昇し、テーパー角は89°から81°まで低下したことがわかる。

【0045】(2) SiO<sub>2</sub>/Si選択比とコンタクト

#### 40 抵抗の測定

CH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を添加しない場合と同一の断面のテーパー角が得られるよう、他のパラメータを調整し、この時のCH<sub>3</sub>COBrの添加率に対するSiO<sub>2</sub>/Si選択比とコンタクト抵抗の傾向を測定した。測定結果を図2に示す。図2に示すように、添加率の増加とともに、SiO<sub>2</sub>/Si選択比は80%近く増加し、これに伴いコンタクト抵抗は30%以上低下したことがわかる。

#### (3) 基板表面の電荷蓄積量の測定

50 CH<sub>3</sub>COBr、NH<sub>3</sub>を添加しない場合と同一のコン

11

タクト形状が得られるよう、他のパラメータを調整し、 $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率の変化に伴う基板表面の電荷蓄積量の変化をE<sup>2</sup> PROM用いて測定した。測定結果を図3に示す。図3に示すように、 $\text{CH}_3\text{COBr}$ 添加率を増加し、他のパラメータの調整で添加率0と同等のコンタクト形状を形成した場合、電荷蓄積量は1/10近く低減されたことがわかる。

#### (4) パーティクル発生数の測定

$\text{CH}_3\text{COBr}$ 、 $\text{NH}_3$ を添加しない場合と同一のコンタクト形状が得られるよう、他のパラメータを調整し、 $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率の変化に伴う、積算30時間放電した場合のチャンバー内の0.3μm以上のパーティクル発生数を測定した。測定結果を図4に示す。図4に示すように、 $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率を0としたときと同等のコンタクト形状を形成するようにパラメータ調整した条件では、パーティクル発生数は1/2近くに低減されたことがわかる。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、アシル化合物を含有するエッティングガスを用いることにより、エッティング表面およびエッティング側壁に強固な重合膜を形成できる。このため、レジストおよび下地に対する選択性を高めることができる。さらにこの重合膜は耐プラズマ性が高いため、従来より形状維持のためにメインエッチ

12

ングガスに添加していたデポジションガスの比率を下げることができ、結果として基板へのカーボンの注入量を低減でき、コンタクト抵抗が下がる。また、装置内壁への付着量を低減できる。この付着物は従来より薄くかつ強固なため、低発塵性のプロセスが得られる。また、アシル化合物の添加による側壁保護効果の向上は、従来、異方性加工に要求されてきた低圧化、高イオンエネルギー化の条件を緩和するため、エッティングにおけるウエハへの電荷蓄積量を低減できる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

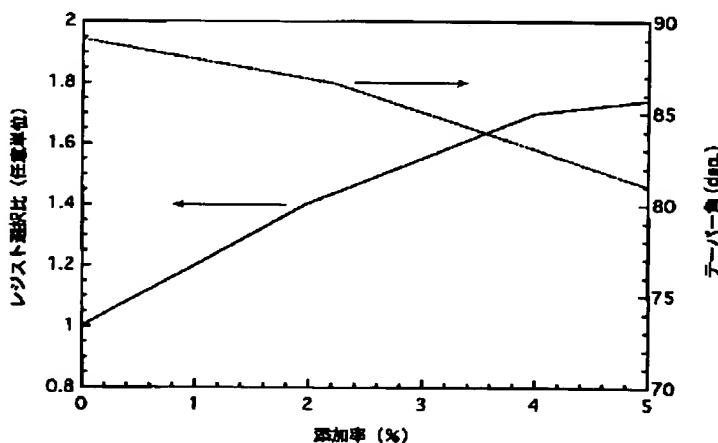
【図1】本発明の半導体装置の製造方法による $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率とレジスト選択比およびホール断面のテーパー角との関係を示す一実施例のグラフである。

【図2】本発明の半導体装置の製造方法による $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率と $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 選択比およびコンタクト抵抗との関係を示す一実施例のグラフである。

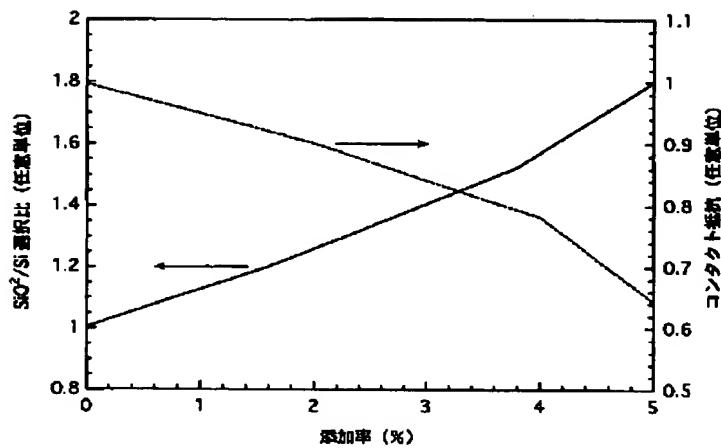
【図3】本発明の半導体装置の製造方法による $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率と基板表面の電荷蓄積量との関係を示す一実施例のグラフである。

20 【図4】本発明の半導体装置の製造方法による $\text{CH}_3\text{COBr}$ の添加率とチャンバー内の0.3μm以上のパーティクル発生数との関係を示す一実施例のグラフである。

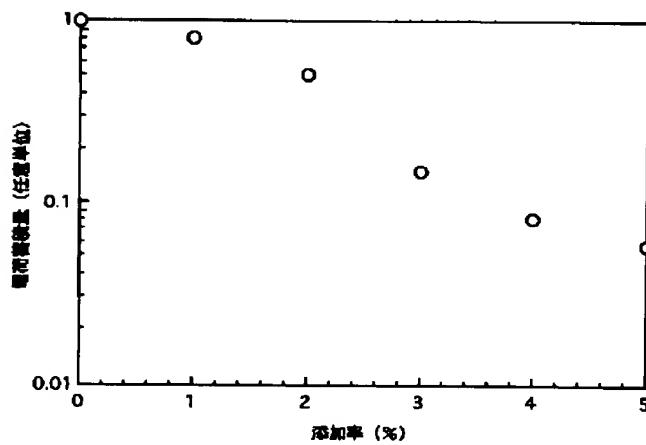
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

